

2-Halogen-6-alkyl-phenyl substituierte spirocyclische Tetraamsäure-Derivate

Die Erfindung betrifft neue 2-Halogen-6-alkyl-phenylsubstituierte spirocyclische Tetraamsäure-Derivate, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide. Die Erfindung betrifft außerdem neue selektiv-herbizide Wirkstoffkombinationen, die 2-Halogen-6-alkyl-phenylsubstituierte spirocyclische Tetraamsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbesserte Verbindung andererseits enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Unkrautbekämpfung mit verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden können.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

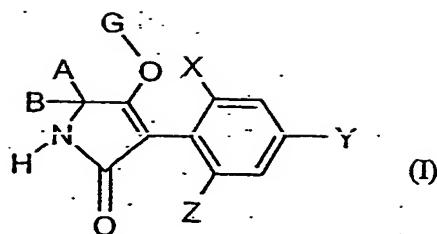
In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-42 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885; WO 94/01 997, WO 95/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96 35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO/98/05638; WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770 und WO 03/013249).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

- 2 -



gefunden,

in welcher

X für Halogen steht,

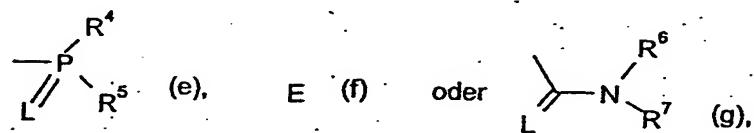
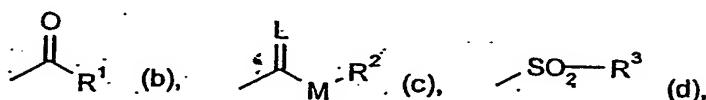
5 Y für Alkyl steht und

Z für C₂-C₆-Alkyl steht,

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden C₃-C₈-Ring; der gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogenalkyl substituiert ist, stehen,

10 und

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

15 L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substitu-

iertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl oder Hetaryl steht,

5 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

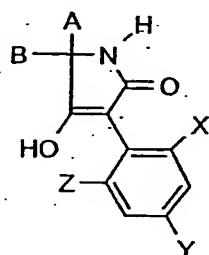
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

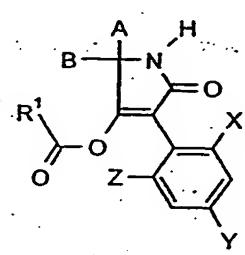
15 Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die 20 reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g):

(I-a):

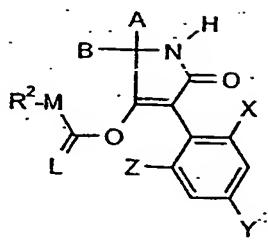


(I-b):

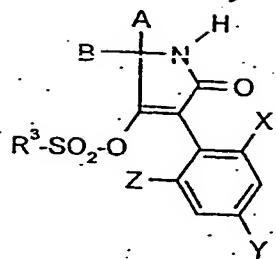


- 4 -

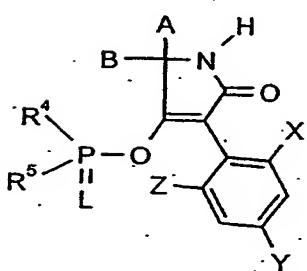
(I-c):



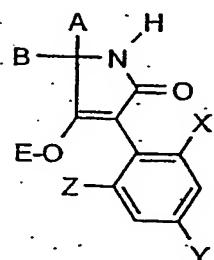
(I-d):



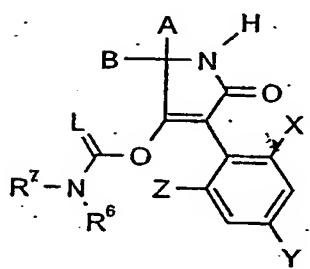
(I-e):



(I-f):



(I-g):



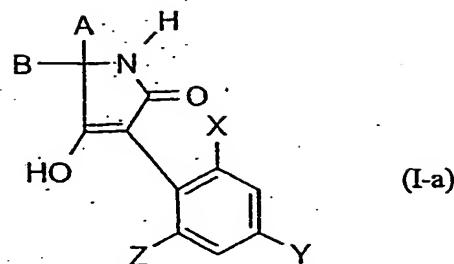
worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

5 (A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-a),

- 5 -

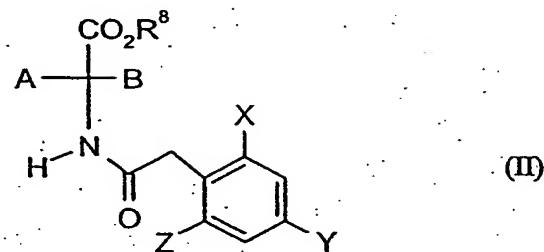


in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

5 Verbindungen der Formel (II),



in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

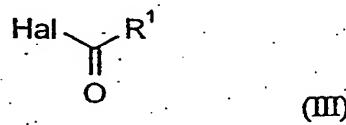
10 R8 für Alkyl (bevorzugt C1-C6-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, R¹, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

a) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



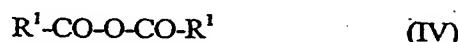
in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

5 5. B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
10 eines Säurebindemittels umsetzt.

(C) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),



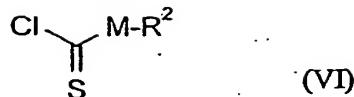
in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
20 eines Säurebindemittels umsetzt.

(D) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25 a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),



in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
5 eines Säurebindemittels umsetzt

oder

B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),



in welcher

10 R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
einer Base umsetzt.

(E) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, R³, X, Y und Z
15 die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten
Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),



in welcher

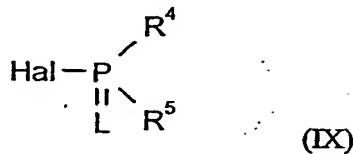
20 R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels umsetzt.

(F) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, L, R⁴, R⁵, X, Y
und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben

gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



5 in welcher

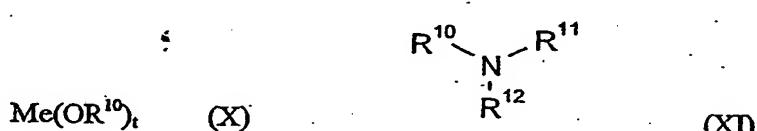
L , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

10 (G) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der Formeln (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält.

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XII)



15

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium).

t für die Zahl 1 oder 2 und

R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C₁-C₈-Alkyl) stehen.

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt

(H) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, L, R⁶, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben

- 9 -

gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

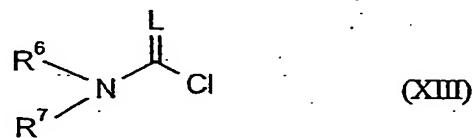


5 in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

b) mit Carbamidsäurechloridén oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



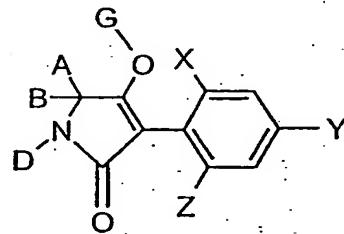
10

in welcher

L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

15 Folgende Tetramsäure-Derivate sind im April 2002 im Rahmen des europäischen Prüfungsverfahren zur EP-A-835 243 nachgereicht worden:



Bsp-Nr. in EP-A 835 243	X	Y	Z	D	A	B	G	Fp.°C
I-1-a-45	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		H	190
I-1-a-46	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	202
I-1-b-73	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ - (CH ₂) ₂ -	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ - CO	165	

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder als Herbizide aufweisen.

5 Überraschenderweise wurde nun auch gefunden, dass bestimmte substituierte, cyclische Ketoenoole bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber 10 auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind auch selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

(a) mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welcher A, B, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

15 und

(b) zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

20 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660); 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α -(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzöesäure (Dicamba),

Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. 5 auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)- α -trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlor-10 methyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α -(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetone-nitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethyl-ester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-di-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxybenzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoyl-sulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-

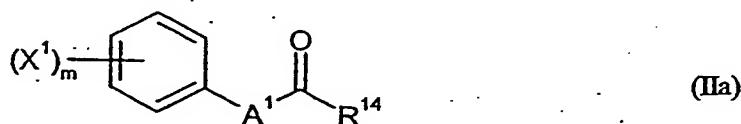
- 12 -

methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

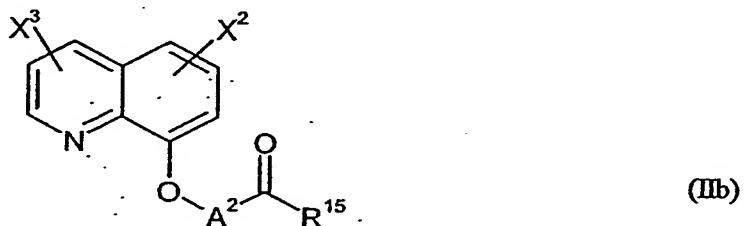
und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)

5



oder der allgemeinen Formel (IIb)



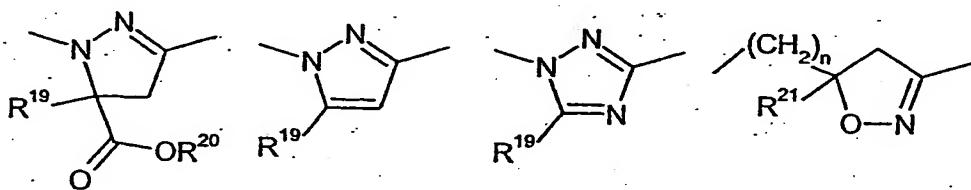
oder der Formel (IIc)



10 wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,



n eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

15 A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl und/oder C₁-C₄-Alkenyloxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

14 R¹⁴ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

15 R¹⁵ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₇-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

5 R¹⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,

10 R¹⁷ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

R¹⁸ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

15 R¹⁷ und R¹⁸ auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl stehen,

20 R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

R²⁰ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,

25 R²¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

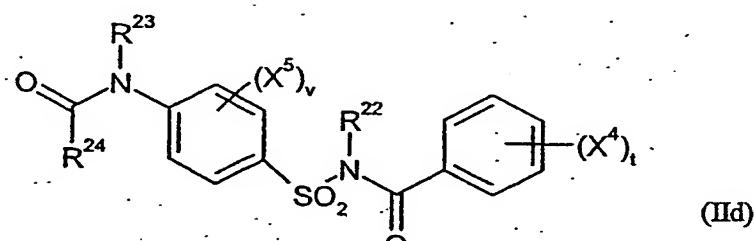
X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

- 14 -

X^3 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

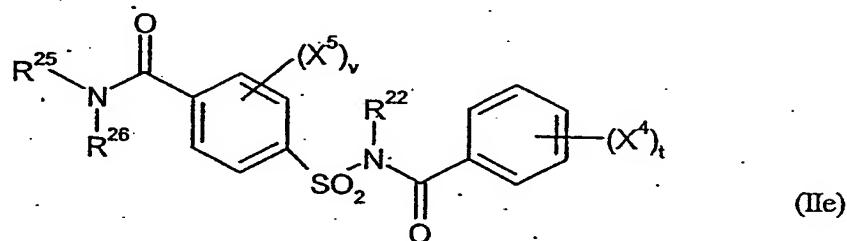
und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)



5

oder der allgemeinen Formel (IIe)



wobei

t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

10 v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R^{22} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R^{23} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

15 R^{24} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

R^{25} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-

- 15 -

Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

5 R^{26} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R^{25} für jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_2 - C_6 -Alkandiyl oder C_2 - C_5 -Oxaalkandiyl steht,

10 X^4 für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht, und

15 X^5 für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

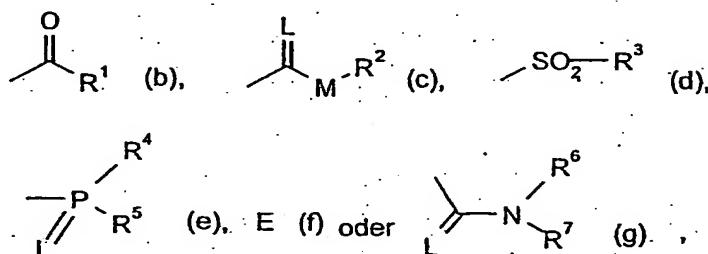
X steht bevorzugt für Chlor oder Brom.

Y steht bevorzugt für C₁-C₃-Alkyl,

Z steht bevorzugt für Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl,

20 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für gesättigtes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist,

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch COR¹³, C≡N-OR¹³, CO₂R¹³, oder CON(R¹³)₂

10 substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

20 R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

25 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

ϵ -Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls 10 einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis 15 zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R¹³ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt 20 benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind oder für gegebenenfalls jeweils einfach bis zweifach, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyl,

R^{13'} steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl.

In den als bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, 25 insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

X steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

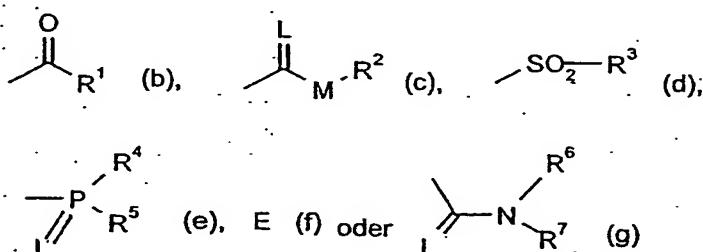
Y steht besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl,

Z steht besonders bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für 30 gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylenruppe durch Sauerstoff

ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



5 in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch CO-R¹³, C=N-OR¹³ oder CO₂R¹³ substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder Poly-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff 15 ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

20 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

25 für gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

R¹³ steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl oder C₃-C₄-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor und Brom, insbesondere für Fluor und Chlor.

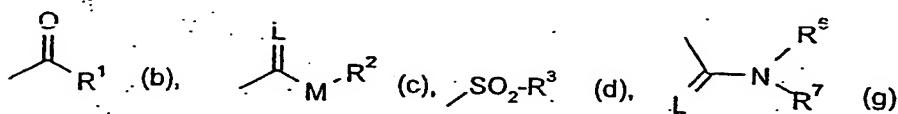
X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht ganz besonders bevorzugt für Methyl,

Z steht ganz besonders bevorzugt für Ethyl,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist,

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen:

L für Sauerstoff steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder Poly-C₁-C₂-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

10 für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

15 für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

R² steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

20 R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

25 R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,

R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,

R^6 und R^7 stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen C_5 - C_6 -Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

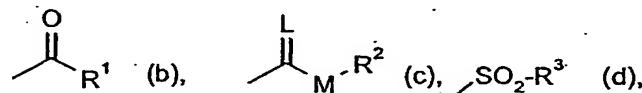
X steht insbesondere für Chlor oder Brom,

Y steht insbesondere für Methyl,

5 Z steht insbesondere für Ethyl,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen insbesondere für gesättigtes C_6 -Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist,

10 G steht insbesondere für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15 R¹ steht insbesondere für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, oder für Cyclopropyl,

R² steht insbesondere für C_1 - C_8 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Alkenyl,

R³ steht insbesondere für C_1 - C_4 -Alkyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. 20 Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfnungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfnungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

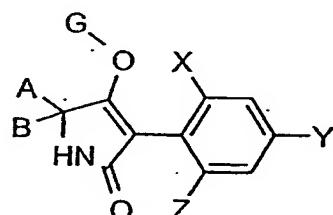
5 Erfnungsgemäß insbesondere werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als insbesondere aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkandiyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

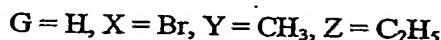
10 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-a) genannt:

Tabelle 1:



15



A	B
	$-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_4-$
	$-(CH_2)_5-$
	$-(CH_2)_6-$
	$-(CH_2)_7-$
	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-O-(CH_2)_3-$

A	B
	$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOC_4H_9-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CH-O-i-C_4H_9-(CH_2)_2-$

A, B, X, Y und Z wie in Tabelle 1 angegeben

5 Tabelle 2 $G = CH_3-CO$
 Tabelle 3 $G = C_2H_5-CO$
 Tabelle 4 $G = C_3H_7-CO$
 Tabelle 5 $G = i-C_3H_7-CO$
 Tabelle 6 $G = C_4H_9-CO$
 Tabelle 7 $G = i-C_4H_9-CO$
 Tabelle 8 $G = s-C_4H_9-CO$
 Tabelle 9 $G = t-C_4H_9-CO$

10 Tabelle 10 $G = \text{Cyclohexanone}$
 Tabelle 11 $G = H_3C-O-CH_2-CO$
 Tabelle 12 $G = H_5C_2-O-CH_2-CO$
 Tabelle 13 $G = H_3C-S-CH_2-CO$
 Tabelle 14 $G = H_5C_2-S-CH_2-CO$
 Tabelle 15 $G = CH_3-O-CO$
 Tabelle 16 $G = C_2H_5-O-CO$
 Tabelle 17 $G = C_3H_7-O-CO$
 Tabelle 18 $G = i-C_3H_7-O-CO$
 Tabelle 19 $G = C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 20 $G = i-C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 21 $G = s-C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 22 $G = t-C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 23 $G = t-C_4H_9-CH_2-O-CO$
 Tabelle 24 $G = C_6H_5-CH_2-O-CO$
 Tabelle 25 $G = C_6H_5-O-CO$
 Tabelle 26 $G = CH_3-S-CO$

Tabelle 27 $G = C_2H_5-S-CO$
 Tabelle 28 $G = C_3H_7-S-CO$
 Tabelle 29 $G = i-C_3H_7-S-CO$
 Tabelle 30 $G = C_4H_9-S-CO$
 5 Tabelle 31 $G = i-C_4H_9-S-CO$
 Tabelle 32 $G = s-C_4H_9-S-CO$
 Tabelle 33 $G = t-C_4H_9-S-CO$
 Tabelle 34 $G = t-C_4H_9-CH_2-S-CO$
 Tabelle 35 $G = C_6H_5-CH_2-S-CO$
 10 Tabelle 36 A und B wie in Tabelle 1 angegeben und
 $G = H, X = Cl; Y = CH_3; Z = C_2H_5.$

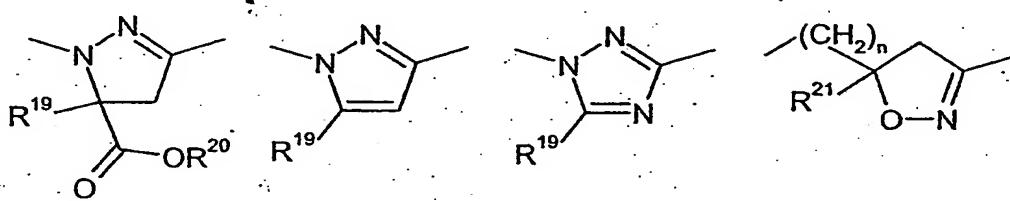
A und B wie in Tabelle 1 und X, Y und Z wie in Tabelle 36 angegeben

Tabelle 37 $G = CH_3-CO$
 15 Tabelle 38 $G = C_2H_5-CO$
 Tabelle 39 $G = C_3H_7-CO$
 Tabelle 40 $G = i-C_3H_7-CO$
 Tabelle 41 $G = C_4H_9-CO$
 Tabelle 42 $G = i-C_4H_9-CO$
 20 Tabelle 43 $G = s-C_4H_9-CO$
 Tabelle 44 $G = t-C_4H_9-CO$
 Tabelle 45 $G = \triangle-CO$
 Tabelle 46 $G = H_3C-O-CH_2-CO$
 Tabelle 47 $G = H_5C_2-O-CH_2-CO$
 25 Tabelle 48 $G = H_3C-S-CH_2-CO$
 Tabelle 49 $G = H_5C_2-S-CH_2-CO$
 Tabelle 50 $G = CH_3-O-CO$
 Tabelle 51 $G = C_2H_5-O-CO$
 Tabelle 52 $G = C_3H_7-O-CO$
 30 Tabelle 53 $G = i-C_3H_7-O-CO$
 Tabelle 54 $G = C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 55 $G = i-C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 56 $G = s-C_4H_9-O-CO$
 Tabelle 57 $G = t-C_4H_9-O-CO$

Tabelle 58 $G = t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2\text{-O-CO}$
 Tabelle 59 $G = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CO}$
 Tabelle 60 $G = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CO}$
 Tabelle 61 $G = \text{CH}_3\text{-S-CO}$
 5 Tabelle 62 $G = \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-CO}$
 Tabelle 63 $G = \text{C}_3\text{H}_7\text{-S-CO}$
 Tabelle 64 $G = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-S-CO}$
 Tabelle 65 $G = \text{C}_4\text{H}_9\text{-S-CO}$
 Tabelle 66 $G = i\text{-C}_4\text{H}_9\text{-S-CO}$
 10 Tabelle 67 $G = s\text{-C}_4\text{H}_9\text{-S-CO}$
 Tabelle 68 $G = t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-S-CO}$
 Tabelle 69 $G = t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2\text{-S-CO}$
 Tabelle 70 $G = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CO}$

15 Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbesserten Verbindungen („Herbizid-Safenern“) der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIe) aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.
 20 A^1 steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen



n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.
 A² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Allyloxycarbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen.
 25 R^{14} steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

15 R¹⁵ steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, 1-Methylhexyloxy, Allyloxy, 1-Allyloxymethyl-ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

5 16 R steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

10 17 R steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl.

15 18 R steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R¹⁷ für einen der Reste -CH₂-O-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- steht, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden.

20 19 R steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.

25 20 R steht bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl.

21 30 R steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.

X¹ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordinfluor-

methyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

5 X^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

10 X^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

15 t steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.

20 v steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3.

25 R^{22} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

30 R^{23} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

35 R^{24} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino oder Cyclohexylamino.

40 R^{25} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

45 R^{26} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

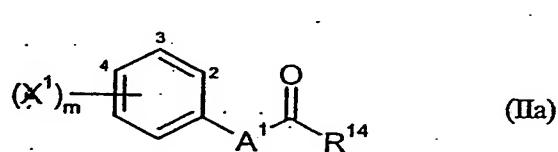
5 s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Di-
10 fluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyyl.

10 X⁴ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Di-
15 fluormethoxy oder Trifluormethoxy.

X⁵ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Di-
20 fluormethoxy oder Trifluormethoxy.

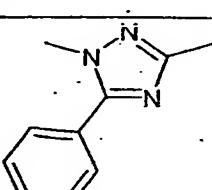
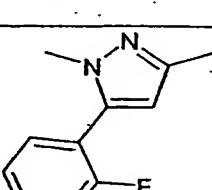
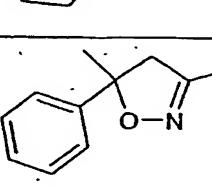
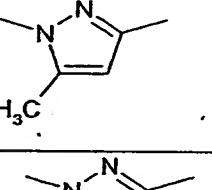
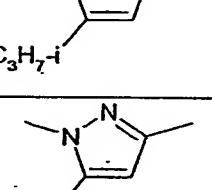
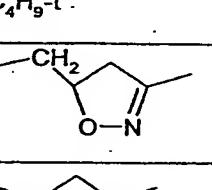
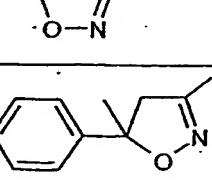
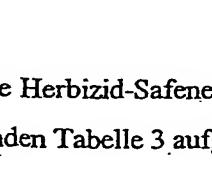
15 Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)



Beispiel-Nr.	(Positionen) (X¹)ₘ	A¹	R¹⁴
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

Beispiel- Nr.	(Positionen) (X ¹) _m	A ¹	R ¹⁴
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-5	(2) Cl		OCH ₃
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-7	(2) F		OCH ₃
IIa-8	(2) F		OCH ₃
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

Beispiel- Nr.	(Positionen) $(X^1)_m$	A^1	R^{14}
IIa-10	(2) Cl, (4) CF_3		OCH_3
IIa-11	(2) Cl		OCH_3
IIa-12			OC_2H_5
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-14	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-16	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-17	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-18			OH

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt.

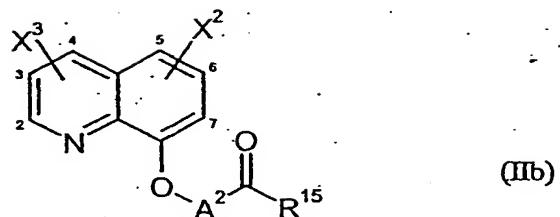
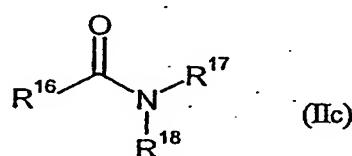


Tabelle 3: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel-Nr.	(Position) X ²	(Position) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}
IIb-6	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-n}
IIb-7	(5) Cl	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH ₂	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH ₂	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-11	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-i}

Beispiel- Nr.	(Position) X^2	(Position) X^3	(Position) A^2	(Position) R^{15}
IIb-12	(5) Cl	-	CH_2	
IIb-13	(5) Cl	-		$OCH_2CH=CH_2$
IIb-14	(5) Cl	-		OC_2H_5
IIb-15	(5) Cl	-		OCH_3

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführt.



5 Tabelle 4: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel- Nr.	R^{16}	$N(R^{17}, R^{18})$
IIc-1	$CHCl_2$	$N(CH_2CH=CH_2)_2$
IIc-2	$CHCl_2$	

Beispiel- Nr.	R^{16}	$N(R^{17}, R^{18})$
IIc-3	$CHCl_2$	
IIc-4	$CHCl_2$	
IIc-5	$CHCl_2$	
IIc-6	$CHCl_2$	
IIc-7	$CHCl_2$	

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IId) sind in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführt.

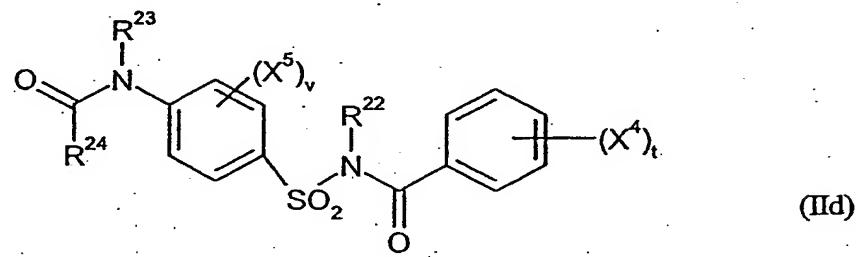
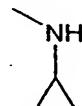
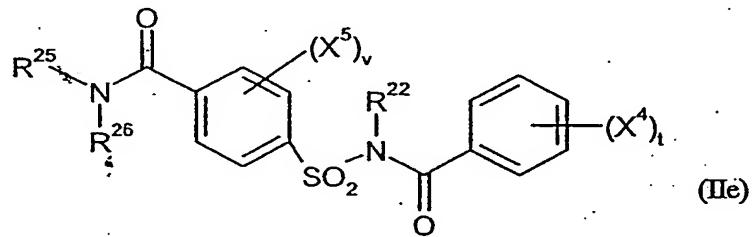


Tabelle 5: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IId)

Beispiel-Nr.	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
IIId-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIId-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIId-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IIId-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IIId-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IIId-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-8	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-9	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-10	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-12	H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-13	H	H	OC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-16	H	H	SC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-17	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

Beispiel-Nr.	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Positionen) (X ⁴) ₁	(Positionen) (X ⁵) _v
IId-18	H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-19	H	H	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-22	H	H	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IId-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
IId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle 6 aufgeführt.



5 **Tabelle 6:** Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel-Nr.	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Positionen) (X ⁴) ₁	(Positionen) (X ⁵) _v
IIe-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIe-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IIe-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IIe-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IIe-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-

Beispiel-Nr.	R^{22}	R^{25}	R^{26}	(Positionen) $(X^4)_t$	(Positionen) $(X^5)_v$
IIe-7	H	H	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-8	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-9	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-10	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-11	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-12	H	CH_3	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-

Als die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessерnde Verbindung [Komponente (b)] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten bevorzugt, 5 wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind 10 bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191736).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2218097, DE-A-2350547).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind 15 bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19621522/US-A-6235680).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66795/US-A-6251827).

Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formel (I) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-a	Cloquintocet-mexyl
I-a	Fenchlorazole-ethyl
I-a	Isoxadifen-ethyl
I-a	Mefenpyr-diethyl
I-a	Furilazole
I-a	Fenclorim
I-a	Cumyluron
I-a	Daimuron /Dymron
I-a	Dimepiperate
I-a	IIe-11
I-a	IIe-5
I-b	Cloquintocet-mexyl
I-b	Fenchlorazole-ethyl
I-b	Isoxadifen-ethyl
I-b	Mefenpyr-diethyl
I-b	Furilazole
I-b	Fenclorim
I-b	Cumyluron
I-b	Daimuron /Dymron
I-b	Dimepiperate
I-b	IIe-11
I-b	IIe-5
I-c	Cloquintocet-mexyl
I-c	Fenchlorazole-ethyl
I-c	Isoxadifen-ethyl
I-c	Mefenpyr-diethyl
I-c	Furilazole
I-c	Fenclorim
I-c	Cumyluron

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-c	Daimuron /Dymron
I-c	Dimepiperate
I-c	IIe-5
I-c	IIe-11
I-d	Cloquintocet-mexyl
I-d	Fenchlorazole-ethyl
I-d	Isoxadifen-ethyl
I-d	Mefenpyr-diethyl
I-d	Furilazole
I-d	Fenclorim
I-d	Cumyluron
I-d	Daimuron /Dymron
I-d	Dimepiperate
I-d	IIe-11
I-d	IIe-5
I-e	Cloquintocet-mexyl
I-e	Fenchlorazole-ethyl
I-e	Isoxadifen-ethyl
I-e	Mefenpyr-diethyl
I-e	Furilazole
I-e	Fenclorim
I-e	Cumyluron
I-e	Daimuron /Dymron
I-e	Dimepiperate
I-e	IIe-5
I-e	IIe-11
I-f	Cloquintocet-mexyl
I-f	Fenchlorazole-ethyl
I-f	Isoxadifen-ethyl
I-f	Mefenpyr-diethyl
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron
I-f	Daimuron /Dymron

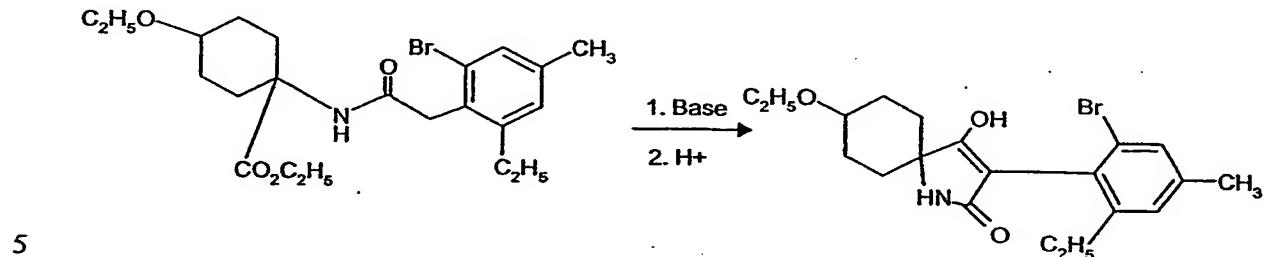
Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-f	Dimepiperate
I-f	IIe-5
I-f	IIe-11
I-g	Cloquintocet-mexyl
I-g	Fenchlorazole-ethyl
I-g	Isoxadifen-ethyl
I-g	Mefenpyr-diethyl
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron /Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	IIe-5
I-g	IIe-11

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus substituierten cyclischen Ketoenoleder allgemeinen Formel (I) und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Gruppe (b') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide 5 Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

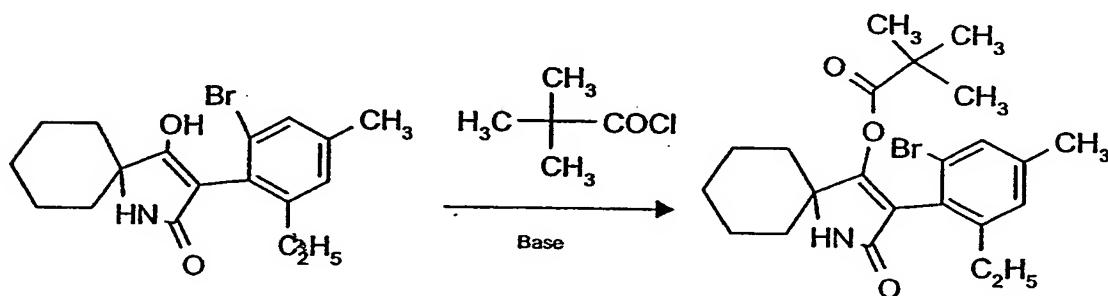
Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Gruppe (b') geeignet sind, die schädigende Wirkung von substituierten cyclischen Ketoenoleden auf die Kulturpflanzen annähernd 10 vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten 15 bevorzugten Kombinationspartner aus der Gruppe (b'), insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

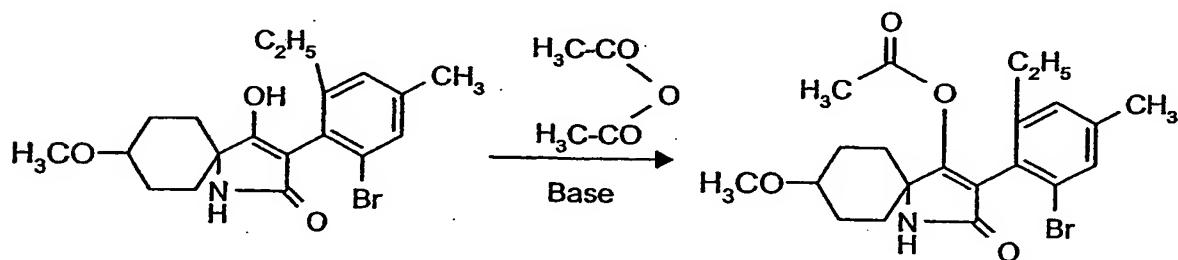
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethoxy-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Ba) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



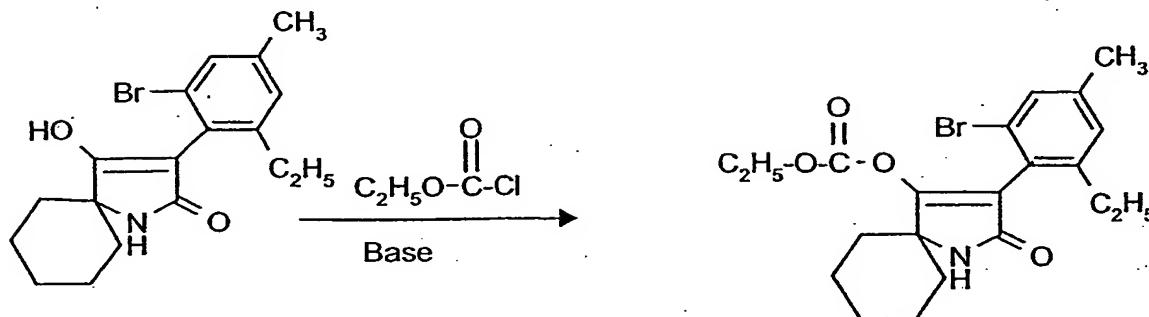
10 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) (Variante B) 8-Methoxy-3-[(2-brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



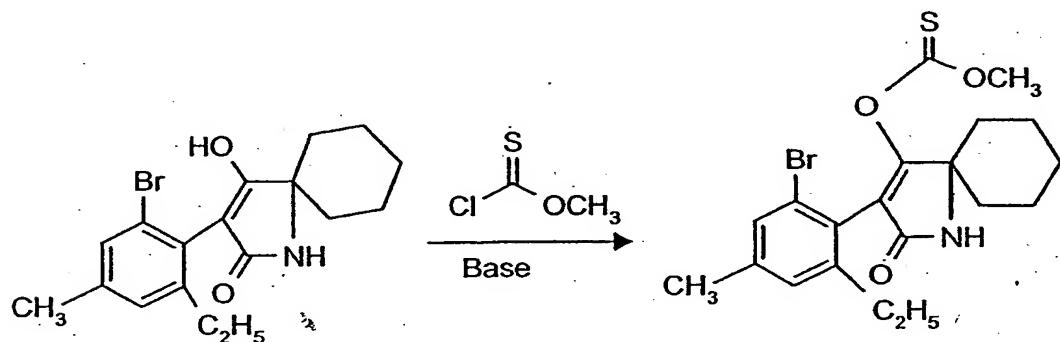
15 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-3-an-2,4-dion und Chlorameisensäureethylester als Ausgangsverbindungen, so kann

- 41 -

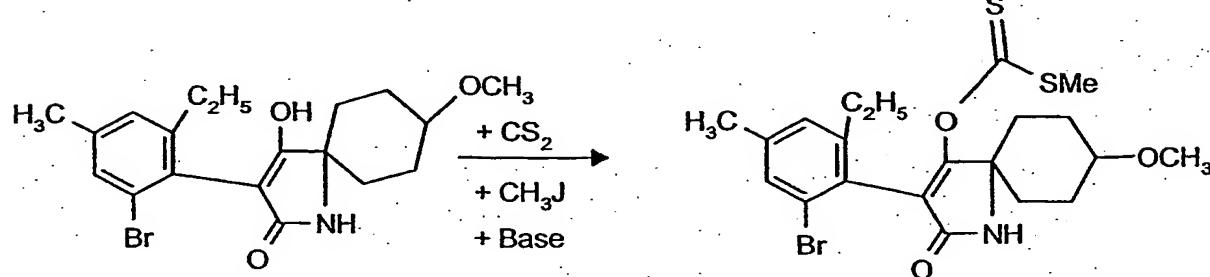
der Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



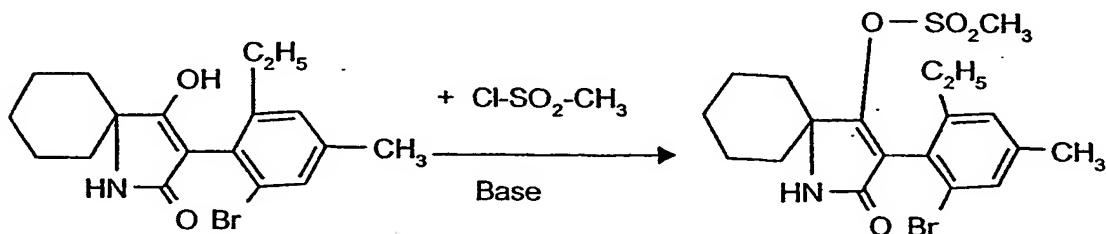
5 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante α 3-[2-Brom-4-methyl-6-ethyl-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



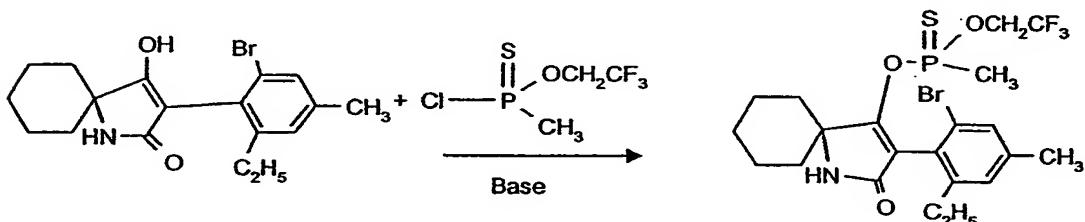
10 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante β 8-Methoxy-3-[2-brom-4-methyl-6-ethyl-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



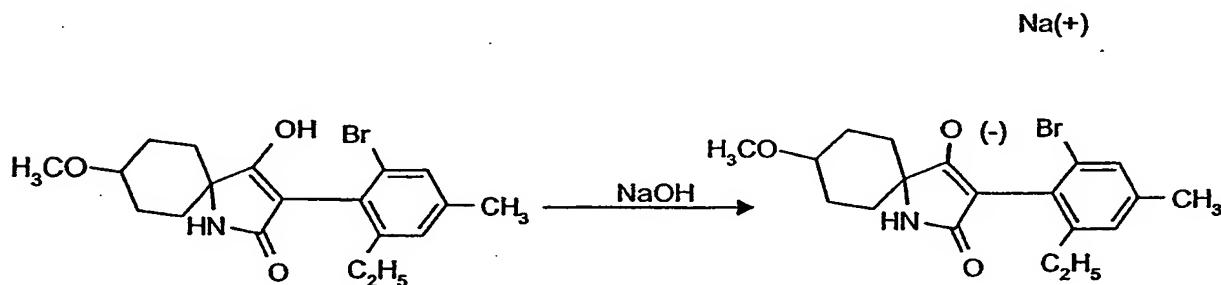
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



5 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

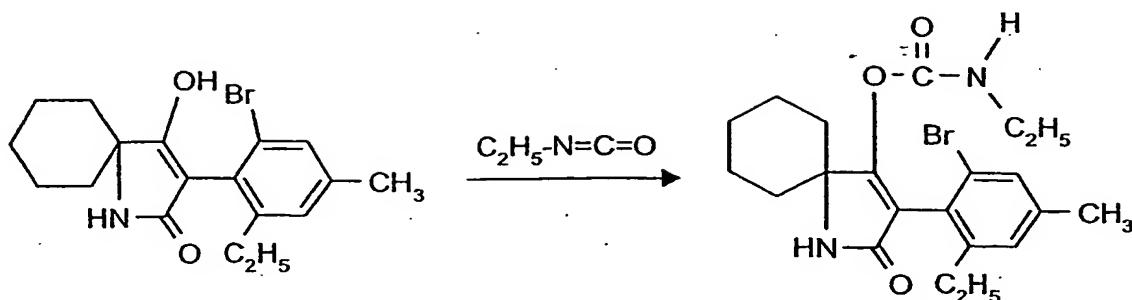


10 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (G) 8-Methoxy-3-[(2-brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

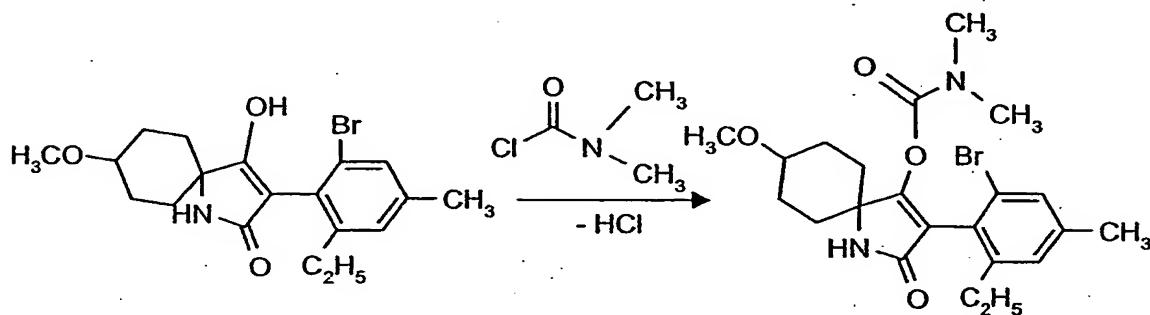


15 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante α 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 43 -

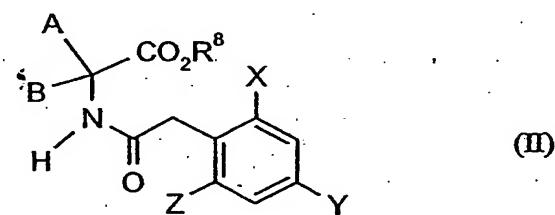


Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante B 8-Methoxy-3-[(2-brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1-azaspiro[4,5]dec-an-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III),



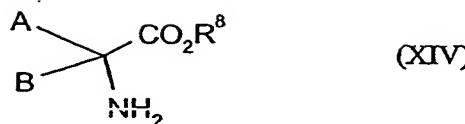
in welcher

10 A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (III) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIV),

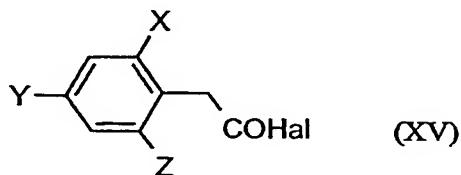
- 44 -



in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),



5

in welcher

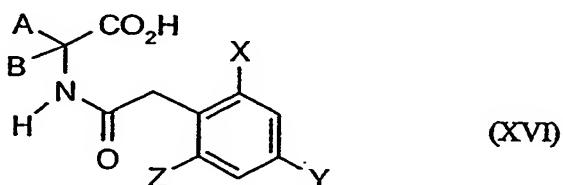
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968, eingangs

10 zitierte Patentliteratur, z.B. WO 97/02243)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVI),



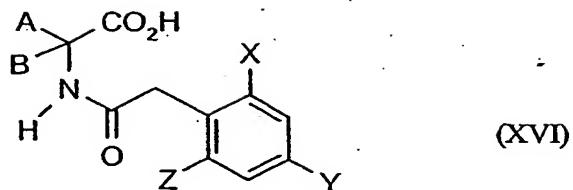
in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVI),

- 45 -

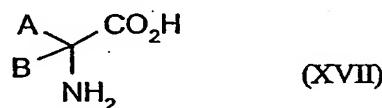


in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind ebenfalls neu.

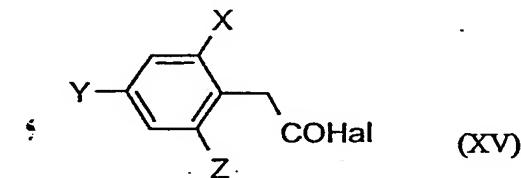
5 Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XVII),



in welcher

A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylsäurehalogeniden der Formel (XV),



10

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

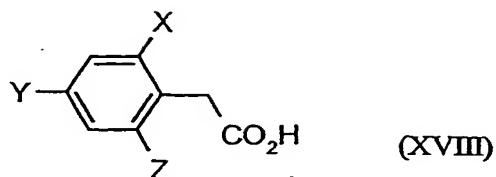
Hal für Chlor oder Brom steht,

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XV) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 97/02243).

- 46 -

Man erhält die Verbindungen der Formel (XV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XVIII),



in welcher

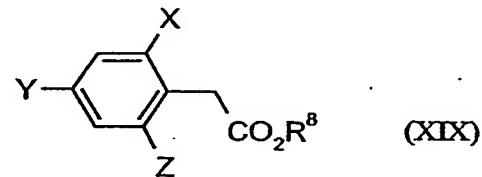
5 X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C,

10 bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVIII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XIX),



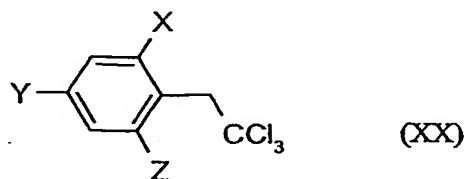
15 in welcher

X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

Die Verbindungen der Formel (XIX) sind ebenfalls teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 97/02243).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XIX) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XX),



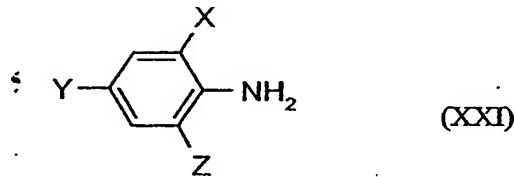
in welcher

5 X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen
10 -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 97/02243).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXI),



15 in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXII),



in welcher

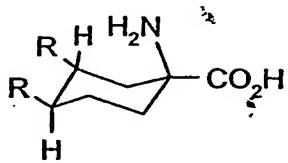
20 R^{13} für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) umgesetzt.

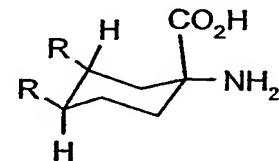
Die Verbindungen der Formel (XXI) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip allgemein 5 bekannten Verfahren darstellen. Die Verbindungen der Formel (XXII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XIV) und (XVII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

10 Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XVII), in der A und B einen Ring bilden, sind im Allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im Folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während 15 nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.



Bucherer-Bergs-Synthese



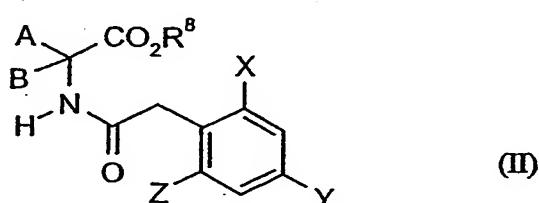
Strecker-Synthese

20 (β-Isomeres)

(α -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975)).

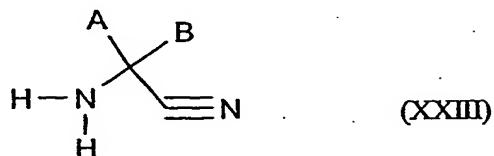
Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II),



in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

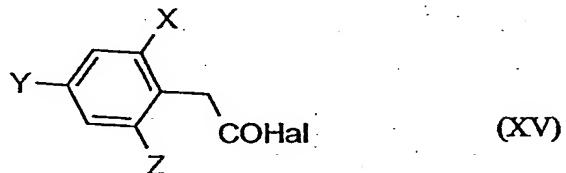
herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXIII),



5 in welcher

A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben,

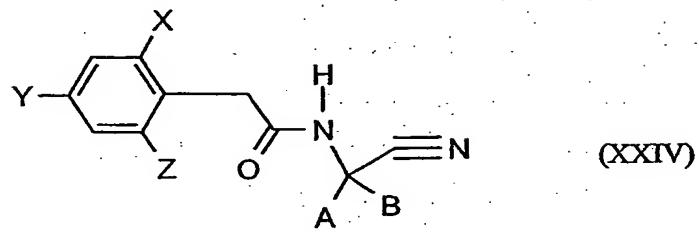
mit substituierten Phenylsigsäurehalogeniden der Formel (XV),



in welcher

10 X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIV),



in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formeln (XXIV) und (XXIII) sind ebenfalls teilweise neu.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V), Chlor-

5 monothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel (XII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

10 Die Verbindungen der Formeln (XIV) und (XVII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

15 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isob-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in

25 Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppelt-äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit 10 Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie 15 Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

20 Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

25 Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der 30 Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert

äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (Bß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und 5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

10 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 15 +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Bß) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

20 Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V) gegebenenfalls in 25 Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säure-akzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie 30 Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbo-

nat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

10 5 Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

15 10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

20 25 Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (D α) Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (D β) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

25 30 Beim Herstellungsverfahren (D α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenechlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf 5 den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise 10 wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (Dβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formel (I-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formel (I-a) durch Zusatz einer Base (wie 15 z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (I-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (Dβ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

25 Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 30 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (E) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether,

10 Ester, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf 15 den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise 20 wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol 25 der Verbindung (I-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Das Verfahren (F) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden
10 der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (X) oder Aminen der Formel (XI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
15

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und
20 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (Ha) Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (Hß) mit Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
25

Bei Herstellungsverfahren (Ha) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (Ha) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester,
30 Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

5 Beim Herstellungsverfahren (H β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

10 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

15 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

5 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.

10 Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

15 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*,
20 *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blanca*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuhniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysoccephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

10 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermacentor gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptes oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

25 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

30 Die erfundungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide verwendet werden. Die Verbindungen lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und uner-

wünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten.

5 Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives

10 Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spritzen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei

15 Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulat, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

20 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

25 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie

30 Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, 5 Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate 10 sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummi-arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und 15 Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennähr-stoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden. 20 Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vor-zugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen. 25 vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, 30 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapactyl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufaneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

5 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyridone, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

10 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover,

15 Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametyl, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

15 Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaliedione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

20 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

25 Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxytrobion, Pimarin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozan (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

5 Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

10 OK-8801,

α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

15 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

20 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

5 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-10 pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,

2-Aminobutan,

2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,

2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,

15 2-Phenylphenol(OPP),

3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,

3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,

3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,

20 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,

4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,

8-Hydroxychinolinsulfat,

9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,

5 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

10 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

15 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropancarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

20 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorophenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

5 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

10 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

15 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

20 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozone, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cyclopene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Dislubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

25 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimesfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren**5 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron**

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

10 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

15 Quinalphos,**Ribavirin**

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin,

20 Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302**25 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos**

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

5 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamat

10 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

15 Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)]-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

20 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

5 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyl)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

15 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

20 Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

25 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit

neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, 5 Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen 10 Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) 15 Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. 20 Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen 25 werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte 30 Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene *CryIA(a)*, *CryIA(b)*, *CryIA(c)*, *CryIIA*, *CryIIIA*, *CryIIIB2*, *Cry9c* *Cry2Ab*, *Cry3Bb* und *CryIF* sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als 35 Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin,

Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonlharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten 5 Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden.

10 Als Beispiele für Herbizid tolerant Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonlharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) 15 Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen 20 Verbindungen bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen 25 Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., 30 Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp.,

5 *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

10 Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B.

15 *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp.,

20 *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acaris* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminoziopites* spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tab-

letten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Versahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), 5 Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige 10 Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

15 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, 20 Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

25 Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

5 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

10 Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pästen angewendet werden.

15 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

20 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

25 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

30 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches

Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder 15 Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen 20 Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder 25 Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunsthärze und/oder bindende 30 trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz; Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz; Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz

wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharpes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharp kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 5 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im 10 Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % 15 des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

20 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

25 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

30 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole,

5 Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen,

10 eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und 15 darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-25 n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe,

vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

5 2-*tert*.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

10 Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamid, Tolyfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

15 oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrysulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutylstannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

25 Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuk, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel 10 Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfundungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

15 Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und 20 resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides 25 forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

30 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

5 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kalotermes* spp., *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

10 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

15 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysotoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

20 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

25 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays,

5 Nebelautomaten, Fogger, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Körderstationen.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, 20 Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, 25 Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, 30 Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf 5 andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, 10 Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von 15 monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und 20 pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und 25 synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

30 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte

5 aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche 10 Gesteine, wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, 15 Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine 20 und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, 25 vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern“) zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfenidzone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium),
5 Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine,
10 Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epro-
15 podan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -methyl),
20 Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapryifop, Lactofen, Len-
25 acil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfuron, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxa-
sulfuron, Oxaziclofone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pent-
30 oxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarb-
azine (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine,
35 Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepral-

oxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxsulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

5 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige

10 Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

15 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandsmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzen-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. 20 Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gewichtsteile einer der oben unter (b') genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessern den Verbindungen (Antidots/Safener).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

30 Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische

oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

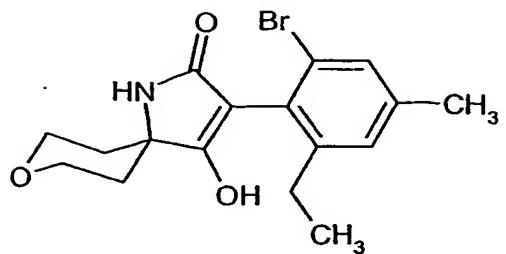
Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, 5 Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u.a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg pro ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 kg 10 pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauflauf und Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der 15 Saat in die Saatfurchen eingebracht oder vor dem Herbizid separat angewendet werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden.

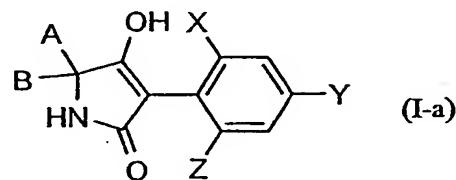
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

BeispieleBeispiel I-a-1

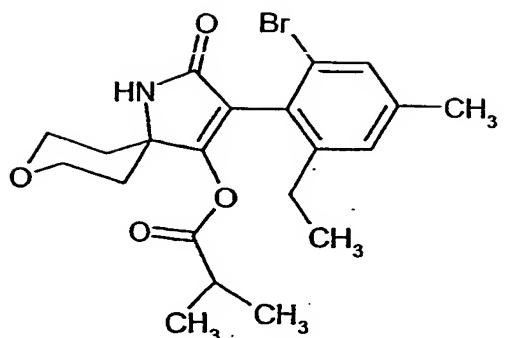
5 In einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler werden unter Argon 5,2 g Kalium-tert-butylat 95%ig (44 mMol) in 10 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Bei 40 bis 50°C tropft man 7,9 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 (19,8 mMol) in 16 ml Dimethylacetamid zu. Man röhrt 1 Stunde bei 50°C. Man gibt die Reaktionslösung in 100 ml Eiswasser und stellt bei 0-10°C mit konz. Salzsäure den pH-Wert auf pH=2 ein. Der Niederschlag wird abgesaugt. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Essigsäureethylester, 5:3).

10 Ausbeute: 6,4 g, 88,1 % der Theorie, Fp. 314°C.

In Analogie zu Beispiel (I-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)



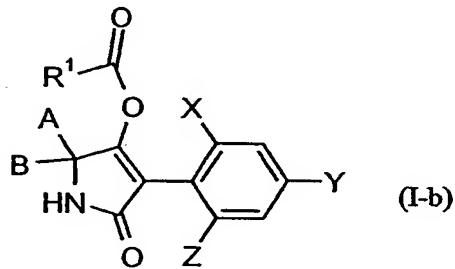
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	Fp.°C	Isomer
I-a-2	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₅ -	202	-
I-a-3	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	235	β
I-a-4	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	228	β
I-a-5	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		170	β
I-a-6	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		134	β

Beispiel I-b-1

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler werden unter Argon 0,73 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 in 30 ml wasserfreiem Essigssäureethylester und 0,2 g Triethylamin (2 mMol) = 0,28 ml vorgelegt, mit 10 mg Steglichbase versetzt und bei 60°C mit 0,22 g (0,002 Mol) Isobuttersäurechlorid in 2 ml wasserfreiem Essigsäureethylester versetzt. Man röhrt 1 Stunde unter Rückfluss und dünnenschichtchromatographischer Kontrolle. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan : Essigsäureethylester, 8:2).

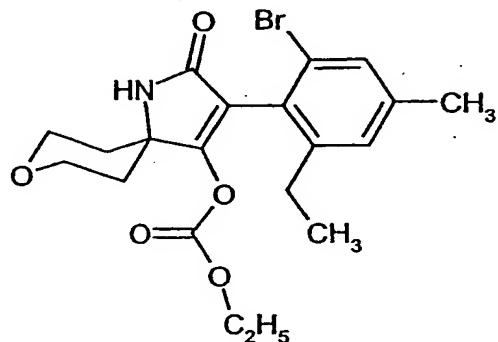
10 Ausbeute: 0,85 g (93,8 % der Theorie), Fp. 238°C.

In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)



Bsp.Nr.	X	Y	Z	A	B	R¹	Fp.°C	Isomer
I-b-2	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₅ -	H ₃ CO-CH ₂ -	164	-
I-b-3	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₅ -	i-C ₃ H ₇	205	-
I-b-4	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉	144	-
I-b-5	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -	H ₃ C-O-CH ₂ -	172-175	β
I-b-6	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -	192	-

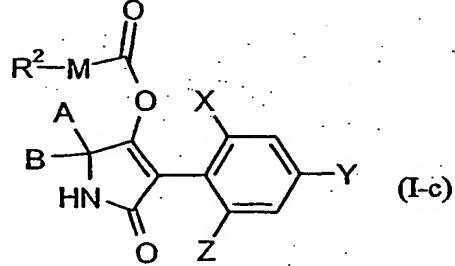
Bsp.Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp.°C	Isomer
I-b-7	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -			224	β
I-b-8	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇		216	β

Beispiel I-c-1

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler werden unter Argon 5 0,733 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan und 0,28 ml (2 mMol) Triethylamin vorgelegt und bei 20°C mit 0,22 g (0,002 Mol) Chlorameisensäure-ethylester in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Man röhrt 1 Stunde bei Raumtemperatur unter dünnenschichtchromatographischer Kontrolle. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan:Essigsäureethylester, 8:2).

10 Ausbeute: 0,85 g (97 % d.Th.), Fp. 196°C.

In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c)

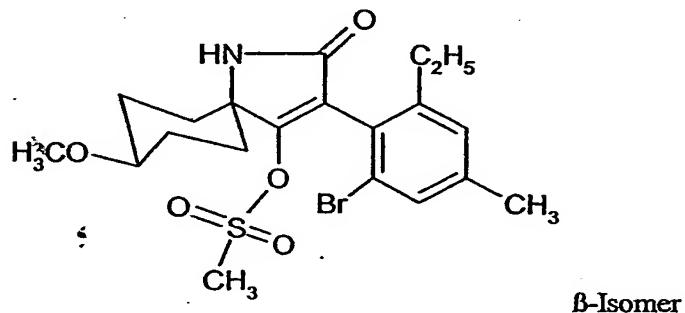


Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	M	R ²	Fp.°C	Iso-mer
I-c-2	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	O	C ₂ H ₅	*		-
I-c-3	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	185	β	
I-c-4	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	Öl	β	
I-c-5	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	209	β	
I-c-6	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	187	β	
I-c-7	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	CH ₂ =CH-CH ₂	188-190	β	

*¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,30 (s, 3H, ArCH₃),
4,05 (q; 2H, OCH₂-CH₃),
7,00 (s, 1H, ArH),
7,30 (s, 1H, ArH) ppm.

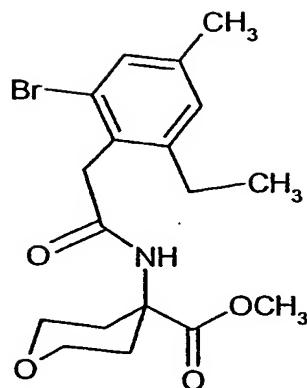
5

Beispiel I-d-1



0,158 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-3 werden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 10 0,07 ml Triethylamin versetzt. Man gibt 0,03 ml Methansulfonsäurechlorid portionsweise zu und lässt 24 h bei Raumtemperatur röhren. Es wird mit 5 %iger NaHCO₃-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der erhaltene Rückstand aus Ethylacetat/n-Heptan 1/1 umkristallisiert.

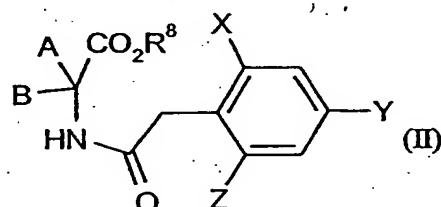
15 Ausbeute: 0,14 g (70 % der Theorie), Fp. 185-190°C.

Beispiel II-1

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler werden unter Argon 4,3 g 4-Amino-tetrahydropyranyl-4-carbonsäuremethylester-hydrochlorid (0,022 Mol) in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei 20°C werden 6,2 ml (0,044 Mol) Triethylamin zugetropft. Man röhrt 5 Min. nach und versetzt bei 20°C mit 5,2 g 2-Brom-6-ethyl-4-methyl-phenylsäure (0,02 mol). Nach 15 Min. tropft man 4,2 ml Triethylamin (0,03 Mol) dazu und sofort danach 1,16 ml Phosphoroxychlorid (0,020 Mol), die Lösung soll mäßig sieden. Man röhrt 30 Minuten unter Rückfluss. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Essigsäureethylester, 3:1).

Ausbeute: 7,9 g (92 % d. Theorie), Fp. 145°C.

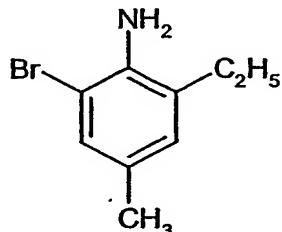
In Analogie zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	R ⁸	Fp.°C	Isomer
II-2	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅		CH ₃	120	-
II-3	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	146		β
II-4	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	133		β
II-5	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	122		β

Synthese von 2-Brom-6-ethyl-4-methyl-phenylessigsäure

Beispiel XXI-1

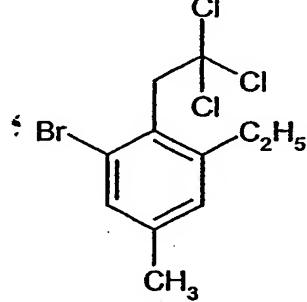


1. Stufe

27 g (0,2 Mol) 2-Ethyl-4-methylanilin in 300 ml Dichlormethan und 17,8 g (0,22 Mol) Natriumacetat (wasserfrei) werden bei 0 bis 5° C vorgelegt. Man tropft 16,4 g (0,12 Mol) Brom bei 0 bis 5° C 2 mal mit 10 minütiger Pause zu und lässt langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach Reaktionsende (dünnschichtchromatographische Kontrolle) versetzt man mit 200 g Wasser, gibt 40 ml Natriumhydrogensulfit hinzu und trennt die organische Phase ab, rotiert im Vakuum ein und filtriert den Rückstand über Kieselgel mit Dichlormethan. Das Lösungsmittel wird abrotiert.

10 Ausbeute: 41,1 g (96 % der Theorie).

Beispiel XX-1



2. Stufe

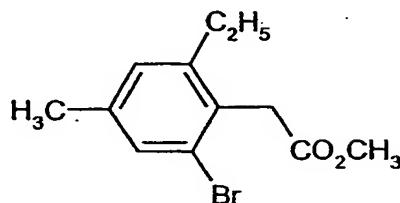
41,1 g 96 %ig (0,184 Mol) 2-Brom-6-ethyl-4-methylanilin (Beispiel XXI-1) werden in 10 ml wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend werden 247 g (2,8 Mol) 15 Dichlorethylen innerhalb von 5 min. zugetropft und dann bei Raumtemperatur 29,7 g (0,22 Mol) CuCl₂ (wasserfrei) zugegeben. Dann werden innerhalb von 10 min. 29,4 g (0,28 Mol) iso-Butylnitril bei Raumtemperatur zugetropft und unter Kühlung gerührt. Anschließend wird 1 Tag bei Raumtemperatur nachgeführt.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionslösung auf 750 ml eiskalte 20 %ige HCl gegeben, mit MTB-Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 %iger HCl gewaschen, getrocknet, im Abzug bei Raumtemperatur im Vakuum einrotiert.

Ausbeute: 72 g (94 % der Theorie).

Das Rohprodukt (80 %ig) wird ohne weitere Aufarbeitung zur Herstellung des Esters der Formel XIX-1 eingesetzt.

Beispiel XIX-1

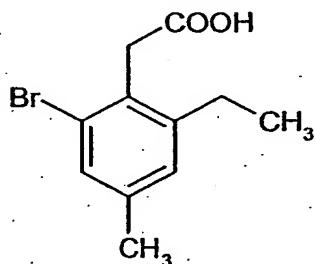


5

3. Stufe

72 g des Rohproduktes gemäß Beispiel XX-1 werden in 130 ml Methanol gelöst und bei 0°C 117 ml 30 %ige Natrium-methanolatlösung zugetropft. Anschließend wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Zutropfen von 18 ml konzentrierter Schwefelsäure wird erneut 1 h unter Rückfluss gerührt und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 10 Wasser aufgenommen und mit Methylenechlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum einrotiert. Der braune, ölige Rückstand mit einem Gehalt von ca. 75 % des gewünschten Produkts wird ohne weitere Reinigung zur Herstellung der Säure XVIII-1 eingesetzt.

Beispiel XVIII-1



15

4. Stufe

47 g 75 %ig der Verbindung gemäß Beispiel XIX-1 werden in 275 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend werden 7,3 g 98 %ig (0,173 Mol) Lithiumhydroxid in 280 ml Wasser bei Raumtemperatur zugetropft und dann bei Raumtemperatur bis Reaktionsende nachgerührt (dünnschichtchromatographische Kontrolle).

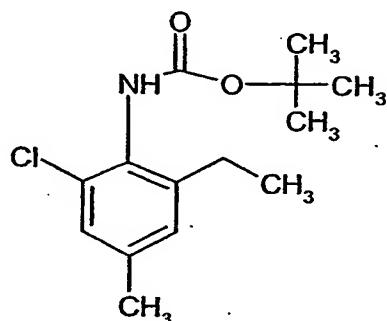
20 Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit MTB-Ether extrahiert und die wässrige Phase mit 10 % HCl sauer gestellt. Über Nacht erfolgt Kristallisation. Der Niederschlag wird danach abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 23,20 g (49 % der Theorie über drei Stufen ausgehend von Beispiel XXI-1), Fp. 145°C

Synthese von 2-Chlor-6-ethyl-4-methylphenylsäure

Beispiel A

5 *N-(tert-Butyloxycarbonyl)-2-chlor-6-ethyl-4-methylanilin*



28 g (115 mmol) *N*-(tert-Butyloxycarbonyl)-2-chloro-4-methylanilin werden unter Argon bei -40°C in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und langsam mit 200 ml sec. Butyllithium (1.4 M Lösung in Hexan, 2.5 eq.) versetzt. Die gelbliche Mischung wird für 2 h 10 gerührt, auf -78°C abgekühlt und langsam mit 15.1 g (138 mmol) Ethylbromid in 100 ml THF versetzt. Man lässt über Nacht auf 25°C kommen, setzt vorsichtig Wasser zu und extrahiert mehrfach mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 26.6 g (85 %) sauberes Produkt.

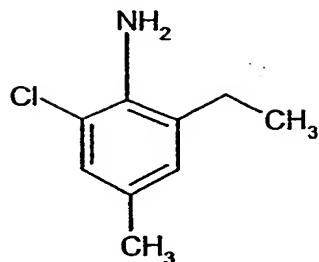
15 ¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.09 (t, ³J_{HH}= 7 Hz, 3H, CH₃); 1.42 (s, 9H, CH₃); 2.27 (s, 3H, CH₃); 2.52 (q, ³J_{HH}= 7 Hz, 2H, CH₂); 7.01 (m, 1H, Ph-H); 7.14 (m, 1H, Ph-H); 8.46 (s, 1H, N-H).

MS/CI: 270 (M+1), 214 (M-tBu).

Beispiel XXI-2

2-Chlor-6-ethyl-4-methylanilin

- 95 -



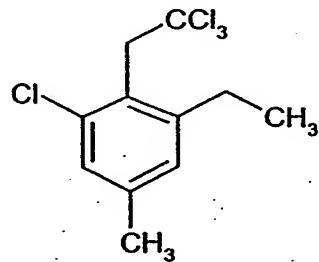
26.6 g (98.6 mmol) der Verbindung A werden in 150 ml Dichlormethan gelöst, mit Trifluoressigsäure (100 ml) versetzt und bei 25°C 12 h gerührt. Anschließend werden weitere 200 ml Dichlormethan zugesetzt und dreimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 12 g (71.7 %) sauberes Produkt

5 $^1\text{H-NMR}$ {400 MHz, DMSO-d_6 }: 1.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3); 2.13 (s, 3H, CH_3); 2.48 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, CH_2); 4.80 (s, 2H, NH_2); 6.74 (m, 1H, Ph-H); 6.89 (m, 1H, Ph-H).

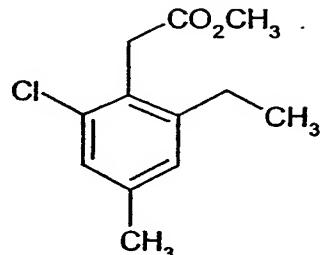
10 MS/CI: 170 ($\text{M}+1$).

10 Beispiel XX-2

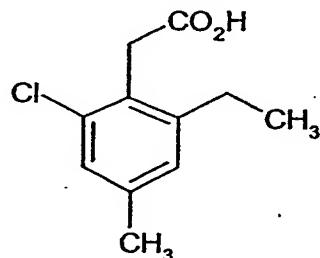
1 $^1\text{-(2-Chlor-6-ethyl-4-methylphenyl)-2',2',2'-trichlorethan}$



10.9 g (106 mmol) *tert*-Butylnitrit und 11.4 g (85 mmol) CuCl_2 werden in 200 ml Acetonitril suspendiert und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 84.4 ml (1.06 mol) Vinylidenchlorid über 15 45 min tropfenweise zugesetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 25°C kommen und versetzt dann langsam (30 min) mit 12 g (71 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel XXI-2. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird die Mischung unter Eiskühlung auf 100 ml 10% HCl gegeben. Nach Extraktion mit Methyl-*tert*-butylether, Trocknung der organischen Phasen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 21 g Rohprodukt erhalten, die 20 sofort weiter umgesetzt werden.

Beispiel XIX-2*Methyl-(2-chlor-6-ethyl-4-methylphenyl)acetat*

21 g der Verbindung gemäß Beispiel XX-2 werden in Methanol gelöst und bei 0°C langsam mit 5 45 ml einer 30%igen methanolischen Natriummethylatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h refluxiert, mit 7 ml konz. Schwefelsäure versetzt und eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser suspendiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 10 über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt fällt als dunkles Öl an (15.4 g, 60 % Reinheit, 57 % Ausbeute über 2 Stufen).

Beispiel XVIII-2*2-Chlor-6-ethyl-4-methylphenylessigsäure*

15.4 g (60%, 41 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel XIX-2 und 11.4 g (204 mmol) 15 Kaliumhydroxid werden in 150 ml Methanol/40 ml Wasser 12 h unter Rückfluss gerührt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt, bevor conc. HCl solange zugesetzt wird, bis das Produkt ausfällt. Der helle Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 7.6 g Δ 88 % der Theorie.

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.11 (t, ³J_{HH}= 7 Hz, 3H, CH₃); 2.23 (s, 3H, CH₃); 2.58 (q, ³J_{HH}= 7 Hz, 2H, CH₂); 3.71 (s, 2H, CH₂); 7.01 (m, 1H, Ph-H); 7.13 (m, 1H, Ph-H); 12.5 (s, 1H, CO₂H). 20

Anwendungsbeispiele**Beispiel A****Myzus-Test (Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle A**pflanzenschädigende Insekten****Myzus -Test**

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
---	------------	------------------------------------	-------------------------------

Bsp. I-a-1	100	75
------------	-----	----

Bsp. I-a-4	4	95
------------	---	----

Beispiel B**Tetranychus-Test (OP-resistant/Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten

10 Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 100 -

Tabelle B

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistant/Tauchbehandlung)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	Bsp. I-a-3	4	50

Beispiel C**Aphis gossypii-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*), die stark von der Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration
10 behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle C**pflanzenschädigende Insekten*****Aphis gossypii*-Test**

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
---	------------	-------------------------------	----------------------------

Bsp.I-a-4	500	80
-----------	-----	----

Beispiel D**Meloidogyne-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

15 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle D

pflanzenschädigende Nematoden

Meloidogyne-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Wirkung in % nach 14d
	Bsp. I-a-1	20	80

Beispiel E**Myzus-Test (Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel:	78	Gewichtsteile Aceton
	1,5	Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator:	0,5	Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle E

pflanzenschädigende Insekten

Myzus - Test (Spritzbehandlung)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5d
	Bsp. I-a-3	100	100
10	Bsp. I-a-1	100	100
	Bsp. I-c-3	100	80
	Bsp. I-b-5	100	80

Beispiel F**Phaedon-Larven-Test (Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 108 -

Tabelle F

pflanzenschädigende Insekten

Phaeton-Larven-Test (Tauchbehandlung)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	Bsp. I-a-4	500	100

Beispiel G**Phaedon-Test (Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel:	78	Gewichtsteile Aceton
	1,5	Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator:	0,5	Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Abtrocknen mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurde.

15 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 110 -

Tabelle G

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon -Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 7d
	Bsp. I-a-3	100	100

Beispiel H**Tetranychus-Test (OP-resistant/Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

15

Tabelle H

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistant/Tauchbehandlung)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	Bsp. I-a-4	100	99

Beispiel I**Tetranychus-Test (OP-resistant/Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel:	78	Gewichtsteile Aceton
	1,5	Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator:	0,5	Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Bohnenblattscheiben (*Phaseolus vulgaris*), die von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle I**pflanzenschädigende Milben****Tetranychus-Test (OP-resistant/Spritzbehandlung)**

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5d
	Bsp. I-a-3	100	90
10	Bsp. I-c-3	100	80
	Bsp. I-b-5	100	70

Beispiel J**Post-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebenen Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung.

Beispiel K**Pre-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebenen Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden 10 mit der Wirkstoffzubereitung bespritzt so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

- 117 -

post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Sugarbeets	Echinochloa	Lolium
Bsp. I-a-4		60	0	100	100

pre-emergence	Gewächs- haus	g ai/ha	Sugarbeets	Echinochloa	Lolium	Setaria
Bsp. I-a-4		30	0	80	100	100

Beispiel L**Herbizide Wirkung im Vorauflauf**

5 Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) formulierten Testverbindungen werden dann als wässrige Suspension mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2 % Netzmittel in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

10 Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Auflaufschäden an den Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrolle (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Beispiel M**15 Herbizide Wirkung im Nachauflauf**

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandigen Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2-3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) formulierten Testverbindungen werden in 20 verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2 % Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshause unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Gewächshaus post-emergence	g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis
Bsp. I-c-3	320	100	100	100	70
Bsp. I-b-5	320	100	100	100	70
Bsp. I-c-4	320	100	100	100	80
Bsp. I-a-3	320	100	100	100	80

- 119 -

Gewächshaus post-emergence	g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria
Bsp. I-a-1	320	100	100	80
Bsp. I-b-2	320	90	100	100
Bsp. I-c-2	320	90	90	80
Bsp. I-b-3	320	100	90	100
Bsp. I-b-4	320	80	90	90
Bsp. I-a-2	320	80	90	100

Gewächshaus pre-emergence	g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis	Stellaria
Bsp. I-a-1	320	70	80	90	70	100

Gewächshaus pre-emergence	g a.i./ha	Lolium	Setaria	Sinapis	Stellaria
Bsp. I-b-5	320	100	90	80	-
Bsp. I-c-4	320	80	90	70	80

Gewächshaus pre-emergence	g a.i./ha	Lolium	Setaria	Amaranthus
Bsp. I-a-3	320	80	100	80
Bsp. I-c-3	320	100	100	100

Beispiel N**Herbizide Wirkung im Nachauflauf**

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen oder in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus, 5 während der Vegetationsperiode auch im Freien außerhalb des Gewächshauses, unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2 bis 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen in Ein- bis Drei-Blattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) oder Flüssigkeit (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha unter Zusatz von Netzmittel (0,2 bis 0,3 %) auf die 10 Pflanzen und die Bodenoberfläche gespritzt. 3 bis 4 Wochen nach Behandlung der Versuchspflanzen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Verwendung von Safenern

15 Soll zusätzlich getestet werden, ob Safener die Pflanzenverträglichkeit von Testsubstanzen bei den Kulturpflanzen verbessern können, werden folgende Möglichkeiten für die Anwendung des Safeners verwendet:

- Samen der Kulturpflanzen werden vor der Aussaat mit der Safenersubstanz gebeizt (Angabe der Safenermenge in Prozent bezogen auf das Samengewicht)
- Kulturpflanzen werden vor Anwendung der Testsubstanzen mit dem Safener mit einer bestimmten Hektaraufwandmenge gespritzt (üblicherweise 1 Tag vor Anwendung der Prüfsubstanzen)
- Der Safener wird zusammen mit der Testsubstanz als Tankmischung appliziert (Angabe der Safenermenge in g/ha oder als Verhältnis zum Herbizid).

25 Durch Vergleich der Wirkung von Testsubstanzen auf Kulturpflanzen, welche ohne und mit Safener behandelt wurden, kann die Wirkung der Safenersubstanz beurteilt werden.

Gefäßversuche mit Getreide im Gewächshaus

Mefenpyr 1 Tag vor Herbizidapplikation

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen Beobachtet (%)
Beispiel I-a-4	50	97	
	25	30	98
	12,5	10	50
Beispiel I-a-4 + Mefenpyr	50 + 100	20	
	25 + 100	0	75
	12,5 + 100	0	0

5

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen Beobachtet (%)
Beispiel I-a-3	100	95	
	50	90	
	25	20	60
Beispiel I-a-3 + Mefenpyr	100 + 100	80	
	50 + 100	15	
	25 + 100	0	20

5

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
Beispiel I-b-5	50	98
	25	65
	12,5	35
Beispiel I-b-5 + Mefenpyr	50 + 100	60
	25 + 100	15
	12,5 + 100	10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
Beispiel I-b-2	50	98
	25	70
	12,5	20
Beispiel I-b-2 + Mefenpyr	50 + 100	70
	25 + 100	30
	12,5 + 100	10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
Beispiel I-b-3	50	75
	25	20
	12,5	10
Beispiel I-b-3 + Mefenpyr	50 + 100	20
	25 + 100	5
	12,5 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen Beobachtet (%)
Beispiel I-c-4	25	70	60
	12,5	20	
Beispiel I-c-4 + Mefenpyr	25 + 100	20	15
	12,5 + 100	5	

Beispiel O

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt: **Diabrotica balteata - Larven im Boden**

Lösungsmittel: **7 Gewichtsteile Aceton**

5 Emulgator: **1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

15 Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

Beispiel P

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

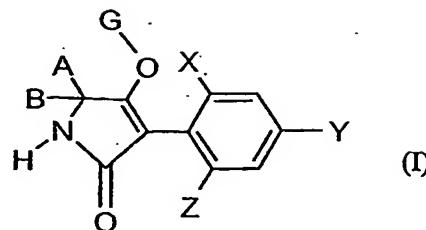
5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5

in welcher

X für Halogen steht,

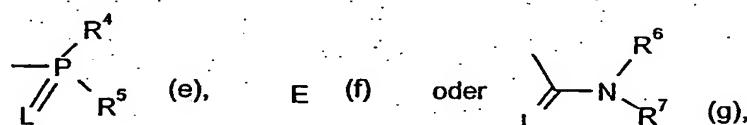
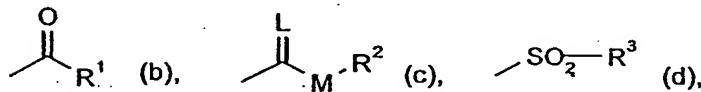
Y für Alkyl steht und

Z für C₂-C₆-Alkyl steht,

10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden C₃-C₈-Ring, der gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogenalkyl substituiert ist, stehen,

und

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



15

steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl oder Hetaryl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

10 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

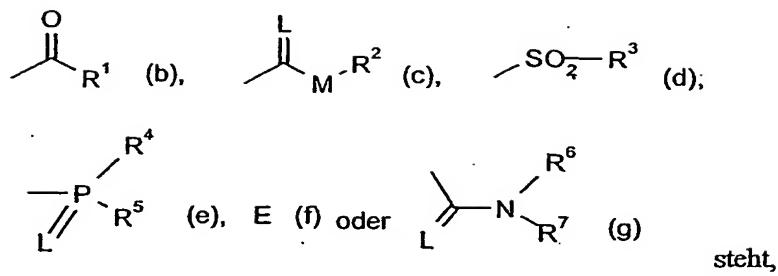
20 X für Chlor oder Brom steht,

Y für C₁-C₃-Alkyl steht,

Z für Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl steht,

25 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch COR¹³, C≡N-OR¹³, CO₂R¹³, oder CON(R¹³) substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-

10 alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkenyl,

20 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes 5 Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

10 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfache 15 bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

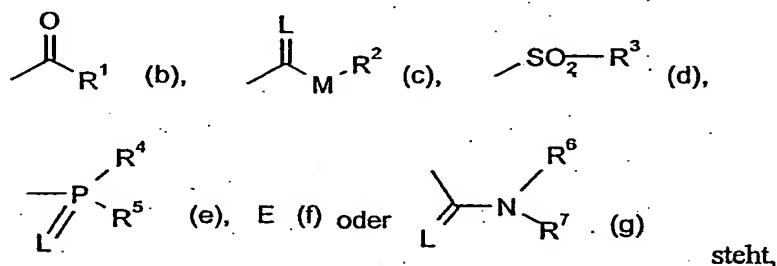
20 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfache 25 bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

25 R¹³ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfache 30 bis zweifach durch Halogen, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkten benachbarten Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind oder für gegebenenfalls jeweils einfach bis zweifach, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyl steht,

R^{13'} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl steht.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Chlor oder Brom steht,
 Y für Methyl oder Ethyl steht,
 Z für Ethyl oder n-Propyl steht,
 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl
 5 stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und
 welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy
 substituiert ist,
 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



10 in welchen
 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach
 15 durch Cyano, einfach durch CO-R¹³, C=N-OR¹³ oder CO₂R¹³ substituiertes C₁-C₁₀-
 Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder
 Poly-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch
 Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl stehen,
 20 in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylen-
 gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,
 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,
 Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-
 C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl
 oder Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl steht,

5 R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

10 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15 R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

25 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

30 R¹³ für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl oder C₃-C₄-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Chlor oder Brom steht,

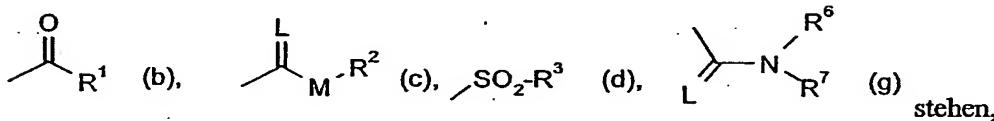
Y für Methyl steht,

Z für Ethyl steht,

5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10



in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder Poly-C₁-C₂-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

20

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl steht,

25

R² für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5 R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

10 R⁶ für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,

R⁷ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl steht,

R⁶ und R⁷ gemeinsam für einen C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

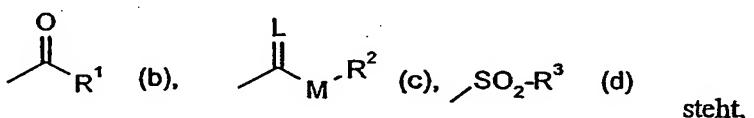
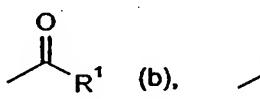
15 X für Chlor oder Brom steht,

Y für Methyl steht,

Z für Ethyl steht,

20 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



(c), SO₂-R³ (d)

steht,

in welchen

25 L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

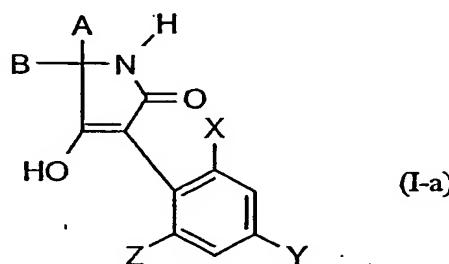
R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, oder für Cyclopropyl steht,

R^2 für C_1 - C_8 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Alkenyl steht,

R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

5 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von

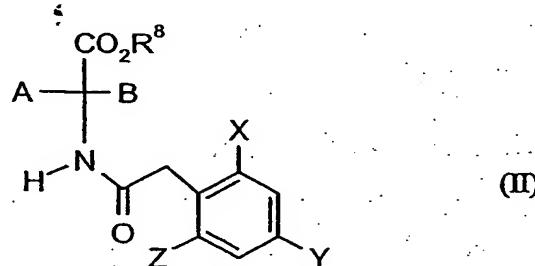
(A) Verbindungen der Formel (I-a),



in welcher

10 A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II),



in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 und

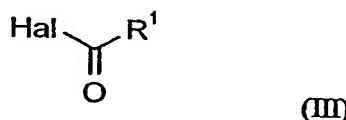
R^8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

- 134 -

5 (B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, R¹, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

a) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

10 B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),



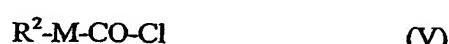
in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
15 Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),



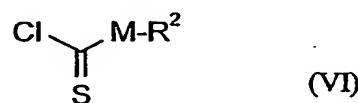
in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI).



10 in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

15 B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

(E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII)



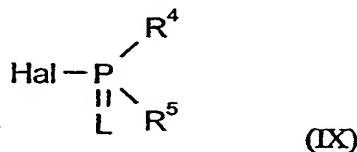
in welcher

5 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10 (F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, L, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15 mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



in welcher

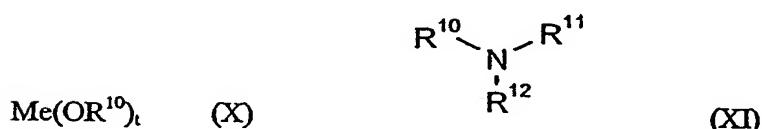
20 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindung der Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25 mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, L, R⁶, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

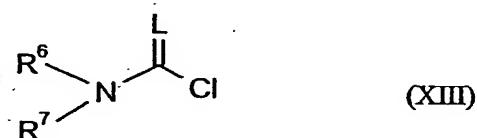


10 in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



15

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

20 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.

8. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

9. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.
11. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
12. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend
 - 10 a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenoole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher A, B, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

15 und

- 15 b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbesserte Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

20 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-methyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α -(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 25 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoësäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenyl-amino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 30 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)- α -trifluor-acetophenonoxim

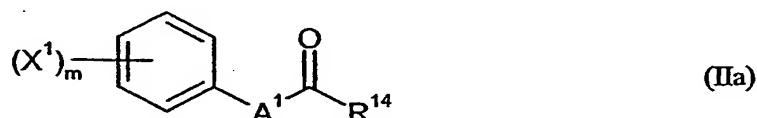
(Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl – vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxy-carbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyl-oxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolylloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl – vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Di-chlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro-[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α -(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-di-methyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Di-phenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenyl-methoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbon-säure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethyl-ester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essig-säure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malon-säure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-di-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harn-

- 140 -

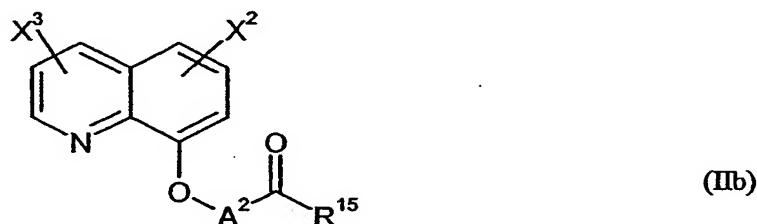
stoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)

5

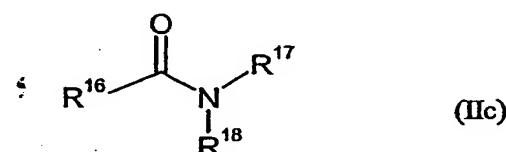


oder der allgemeinen Formel (IIb)



oder der Formel (IIc)

10

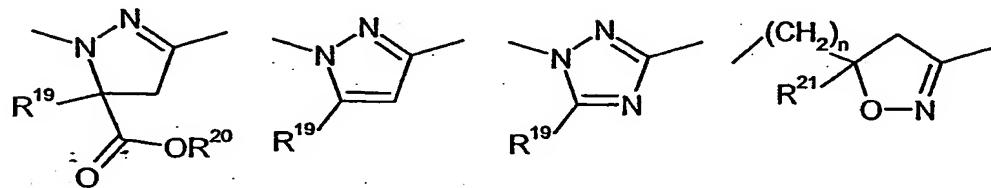


wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

15



n für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl und /oder C₁-C₄-Alkenyloxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

5 R¹⁴ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

R¹⁵ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₇-Alkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

10 R¹⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,

R¹⁷ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Di-oxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

15 R¹⁸ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Di-oxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht, R¹⁷ und R¹⁸ auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxa-alkandiyl stehen,

20 R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

R²⁰ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,

25 R²¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

30

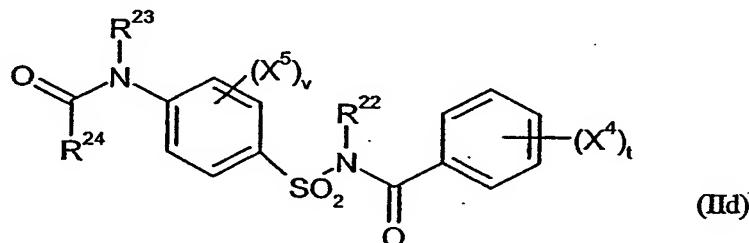
- 142 -

X^1 für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

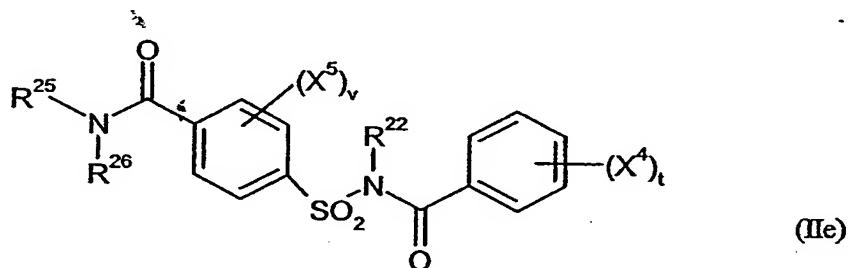
X^2 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

5 X^3 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IId)



oder der allgemeinen Formel (IIe)



wobei

15 t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R^{22} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R^{23} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R^{24} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder

- 143 -

Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

5 R²⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

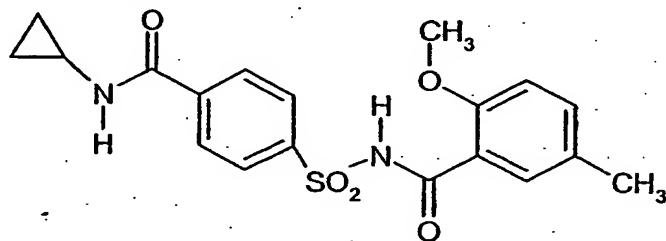
10 R²⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R²⁵ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxa-alkandiyl steht,

15 X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und

20 X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.

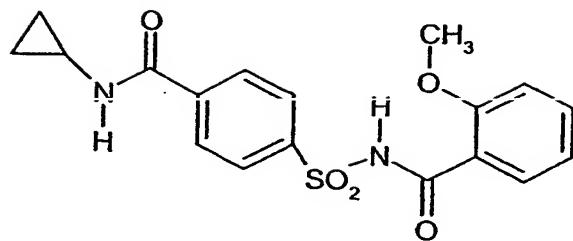
13. Mittel nach Anspruch 12, bei dem die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessende Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:

25 Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen



und

- 144 -



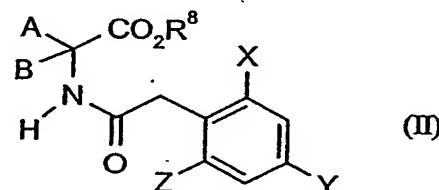
14. Mittel gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, bei denen die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessерnde Verbindung Cloquintocet-mexyl oder Mefenpyr-diethyl ist.

15. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 12 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.

16. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 12 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzenwuchs.

17. Verbindungen der Formel (II)

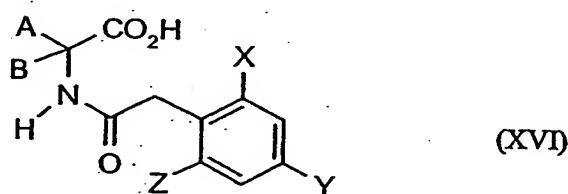
10



in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

18. Verbindungen der Formel (XVI)



15

in welcher A, B, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

19. 2-Chlor-4-methyl-6-ethyl-phenylessigsäure, 2-Chlor-4-methyl-6-phenylessigsäure-methyl-ester, 1'-(2-Chlor-4-methyl-6-ethyl-phenyl)-2',2',2'-trichlorethan und 2-Chlor-6-ethyl-4-methylanilin.